

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-025345

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

C08J 5/00
// C08L 67:04

(21)Application number : 07-173246

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 10.07.1995

(72)Inventor : TAKAGI JUN
TERADA SHIGENORI

(54) POLYLACTIC ACID MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polylactic acid molding excellent in resistances to impact and wet heat.

SOLUTION: This molding comprises a polylactic acid polymer and is obtd. by thermoforming an oriented polylactic acid sheet which is characterized in that the degree of plane orientation \bar{P} is 3.0×10^{-3} – 30×10^{-3} , that the difference ($\bar{H}_m - \bar{H}_c$) between the heat of crystal fusion \bar{H}_m absorbed by fusion in raising the sheet temp. and the heat of crystallization \bar{H}_c released by crystallization in lowering the sheet temp. is 20J/g or higher, and that the value of $\{(\bar{H}_m - \bar{H}_c)/\bar{H}_m\}$ is 0.75 or higher.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3217240

[Date of registration]

03.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25345

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| C 0 8 J 5/00 | CFD | | C 0 8 J 5/00 | CFD |
| // C 0 8 L 67:04 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-173246

(22) 出願日 平成7年(1995)7月10日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74) 代理人 弁理士 近藤 久美

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系成形体

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性と耐湿熱性が優れたポリ乳酸系成形体を提供することにある。

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が $3.0 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ であり、シートを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g 以上かつ $\{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m\}$ が 0.75 以上である配向ポリ乳酸系シートを熱成形したことを特徴とするポリ乳酸系成形体。

【効果】 ポリ乳酸からなる成形体が広い分野で使用可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が $3.0 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ であり、シートを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g 以上かつ $\{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m\}$ が 0.75 以上である配向ポリ乳酸系シートを熱成形したことを特徴とするポリ乳酸系成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、透明性および耐湿熱性に優れかつ自然環境下で分解する、ポリ乳酸からなる成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】各種商品の展示包装用に用いられているプリスター加工品は、樹脂製シートを得た後、当該シートを熱成形法である真空成形、圧空成形等により成形して作られるのが一般的である。プリスター加工品は包装体を通して中の商品を透視できる、透明性に優れているものが好まれる。そこで、プリスター加工品用の素材シートとしてはポリ塩化ビニル系、ポリエチレンテレフタレート系、ポリスチレン系などのシートが使用されている。

【0003】しかしながら、上述したシートは化学的、生物的に安定なため自然環境下に放置されてもほとんど分解されることなく残留、蓄積される。これらは自然環境中に散乱して動植物の生活環境を汚染するだけでなく、ゴミとして埋められた場合にもほとんど分解せずに残り、埋立地の寿命を短くするという問題がある。

【0004】そこで、これらの問題を生じない分解性重合体からなる材料が要求されており、多くの研究、開発が行われている。その一つにポリ乳酸が知られている。

【0005】ポリ乳酸を用いてプリスター加工品を得る方法としては、特開平6-122148号に、L-乳酸系ポリマーが75%以上で厚みが $0.2 \sim 2 \text{ mm}$ である透明なL-乳酸系ポリマーシートから真空吸引、圧空圧力又は真空圧空によってL-乳酸系ポリマー成形品を得る方法が示され、得られた成形体の透明性および成形性が優れていることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来知られているポリ乳酸からなる成形体はその強度、耐衝撃性能が不十分であり、取扱いの際に穴があく等の問題が生じる。また、耐湿熱性能が不十分であり、製品の輸送、保管、使用中に高温高湿環境下にさらされると、成形体に変形したり、透明な成形体が白色化する、いわゆる、白化が生じる。

【0007】このため、環境問題等から自然環境下で分解するポリ乳酸からなる成形体の使用が期待されているものの、上述した事柄等から、実用化に至っていない。

【0008】そこで、本発明の課題は耐衝撃性、耐湿熱性が優れたポリ乳酸系成形体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が $3.0 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ であり、シートを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g 以上かつ $\{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m\}$ が 0.75 以上である配向ポリ乳酸系シートを熱成形したことを特徴とするポリ乳酸系成形体である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリ乳酸系重合体とは、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、もしくはこれらの混合物であり、本発明の効果を阻害しない範囲で他の高分子材料が混入されても構わない。また、成形加工性、シートや成形体の物性を調整する目的で可塑剤、滑剤、無機フィラー、紫外線吸収剤などの添加剤、改質剤を添加することも可能である。

【0011】乳酸としてはL-乳酸、D-乳酸が挙げられ、他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的に挙げられる。

【0012】これらの重合法としては、縮合重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することも可能であり、さらには、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用しても構わない。

【0013】ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量としては、50,000から1000,000の範囲が好ましく、かかる範囲を下まわると実用物性がほとんど発現されず、また熱成形時にシートが強度を保持できないなどの問題を生じる。また上まわる場合には、熔融粘度が高くなりすぎ成形加工性に劣る。

【0014】本発明に使用されるポリ乳酸系シートは、上述した重合体を十分に乾燥して水分を除去した後、押出法、カレンダー法、プレス法などの一般的な熔融成形法によりシート状に成形し、次いで、急冷することにより得られる。

【0015】実用的には、シート状に熔融押出成形された重合体を、回転するキヤステイングドラム（冷却ドラム）に接触させて急冷するのが好ましい。キヤステイングドラムの温度は 60°C 以下が適当であり、これより高いと重合体がキヤステイングドラムに粘着して引取りが困難になり、また結晶化が促進されて球晶が発達し透明性が低下するとともに熱成形加工も困難になる。従って、 60°C 以下でシートを急冷して、実質上非晶質のシートとするのが好ましい。

【0016】本発明では、ポリ乳酸系重合体が本来的に有する脆性を大幅に改良し、成形品の耐衝撃性を向上させるためには、ポリ乳酸系シートの面配向度 ΔP を $3.0 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ に調整する。

【0017】面配向度 ΔP は、シートの厚み方向に対する面方向の配向度を表わし、通常直交3軸方向の屈折率を測定し以下の式で算出される。

$$\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$

ここで、 γ 、 β がシート面に平行な直交2軸の屈折率、 α はシート厚さ方向の屈折率である。

【0018】面配向度 ΔP は結晶化度や結晶配向にも依存するが、大きくはシート面内の分子配向に依存する。つまりシート面内、特にシートの流れ方向および／またはそれと直交する方向の1または2方向に対し、分子配向を増大させることにより、無配向シートでは 1.0×10^{-3} 以下である ΔP を、本発明で規定する 3.0×10^{-3} 以上に増大させることができる。

【0019】面配向度 ΔP を増大させる方法としては、既知のあらゆる延伸法に加え、電場や磁場を利用した分子配向法を採用することもできる。

【0020】通常はTダイ、Iダイ、丸ダイ等から溶融押し出しを行ったシート状物または円筒状物を冷却キャストロールや水、圧空等により急冷し非晶質に近い状態で固化させた後、ロール法、テンター法、チューブラー法等により一軸または二軸に延伸する方法が、工業的に望ましく採用される。

【0021】未延伸ポリ乳酸系シートの延伸条件としては、延伸温度 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、延伸倍率1.5倍～5倍、延伸速度 $100\%/分 \sim 10,000\%/分$ が一般的ではあるが、この適正範囲は重合体の組成や、未延伸シートの熱履歴によって異なってくるので、面配向度 ΔP の値を見ながら適宜決められる。

【0022】面配向度 ΔP を 3.0×10^{-3} 以上とすることにより、耐衝撃性が顕著に改良されるとともに、無配向シートが高温高湿雰囲気下にさらされた時に生じる、主に球晶成長に起因する脆化や白化を防止することができる。なお、面配向度 ΔP の上限は実際上 30×10^{-3} 程度であり、これより面配向度 ΔP を高めようとすると、延伸が不安定ないし不可能になる。例えば、延伸できたとしても、シートの熱成形が困難となる。

【0023】面配向度 ΔP を $3.0 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ の範囲にすることより、上述した効果が得られるが、その一方、熱寸法安定性が不良となり、変形を起こしやすい。例えば、夏の暑い時期や、高温高湿の倉庫、車両、船舶等の中でシートおよび成形体は自然収縮を起こし、たるみ、波打ち等の変形を生じてしまう。変形したシートを使用して熱成形を行っても、所望する形状の成形品が得られない。従って、常温よりもやや高い温度すなわち約 50°C 以上の温度雰囲気下で、ポリ乳

酸系シートが収縮しないこと、すなわち、熱寸法安定性を有していることが重要である。

【0024】このため、面配向度 ΔP を $3.0 \times 10^{-3} \sim 30 \times 10^{-3}$ のポリ乳酸系シートにおいては、実用的な熱寸法性を得るために、シートを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ を 20 J/g 以上かつ $\{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m\}$ を 0.75 以上に制御することが重要である。

【0025】結晶融解熱量 ΔH_m 、結晶化熱量 ΔH_c は、シートサンプルの示差走査熱量測定(DSC)により求められるもので、結晶融解熱量 ΔH_m は昇温速度 $10^\circ\text{C}/分$ で昇温したときの全結晶を融解させるのに必要な熱量であって、重合体の結晶融点付近に現れる結晶融解による吸熱ピークの面積から求められる。また結晶化熱量 ΔH_c は、昇温過程で生じる結晶化の際に発生する発熱ピークの面積から求められる。

【0026】結晶融解熱量 ΔH_m は、主に重合体そのものの結晶性に依存し、結晶性が大きい重合体では大きな値を取る。ちなみに共重合成分のないL-乳酸またはD-乳酸の完全ホモポリマーでは、 60 J/g 以上であり、これら2種の乳酸の共重合体ではその組成比により結晶融解熱量 ΔH_m は変化する。

【0027】結晶化熱量 ΔH_c は、重合体の結晶性に対するその時のシートの結晶化度に関係する指標であり、結晶化熱量 ΔH_c が大きいときには、昇温過程でシートの結晶化が進行する。すなわち重合体が有する結晶性を基準にシートの結晶化度が相対的に低かったことを表す。逆に、結晶化熱量 ΔH_c が小さい時は、重合体が有する結晶性を基準にシートの結晶化度が相対的に高かったことを表す。

【0028】 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ を増大させるための1つの方向は、結晶性が高い重合体を原料に、結晶化度の比較的高いシートをつくることであり、シートの結晶化度は、重合体の組成に少なからず依存する。

【0029】重合体そのものの結晶融解熱量 ΔH_m を 20 J/g 以上にするには、L-乳酸とD-乳酸の組成比が $100:0 \sim 94:6$ の範囲内または $0:100 \sim 6:94$ の範囲内にするとよい。

【0030】また、結晶化熱量 ΔH_c を低下させるためには、すなわちシートの結晶化度を高めるためにはシートの成形加工条件を選定する必要がある。成形加工工程、特にテンター法2軸延伸においてシートの結晶化度を上げるためには、延伸倍率を上げ配向結晶化を促進する、あるいは、延伸後に結晶化温度以上の雰囲気中で熱処理するなどが有用である。なお、面配向度 ΔP が大きいほど結晶化温度が低下する傾向があるので、本発明の場合には、熱処理を 70°C 以上、好ましくは $90^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲で3秒以上行くとよい。熱処理温度が高いほど、また熱処理時間が長いほど熱寸法安定性は向上す

る。

【0031】本発明においては、以上のようにして作られたポリ乳酸系シートを熱成形して、成形体を得る。熱成形に適したシートの厚みは、特に限定されるものではないが、用途上からは0.05mm~2mmが好ましく使用される。

【0032】熱成形の方法としては、シートを熱成形するあらゆる既知の方法、例えば、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、雄雌型成形、ブラグアシスト真空成形、CD(Cuspation Dilation:先端拡張)成形等から任意に採用することができる。

【0033】本発明のシートは成形応力が比較的大きくなる傾向にあるので、細部やコーナー部が複雑な形状な成形品を得るには、シートに大きな力をかけることができる圧空成形、真空圧空成形、ブラグアシスト真空成形等が好ましく採用される。

【0034】圧空成形する場合の圧力としては、概ね1.5~20Kq/cm²の範囲が適当である。かかる範囲を下回る場合には、型の形状にもよるが、細部やコーナー部まで十分成形できないことがあり、逆に上回る場合には、シートが成形され金型表面に到達する前に、空気圧によってシートが破断することが多くなる。

【0035】予熱温度と時間を調整して、成形直前のシートの温度を60~175℃、より好ましくは145~170℃の温度範囲とする。金型温度はポリ乳酸のガラス転移温度である60℃以下が好ましい。

【0036】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。

【0037】(1) ΔP

アップ屈折計によって直交3軸方向の屈折率(α, β, γ)を測定し、次式で算出した。

$$\begin{aligned} \Delta P &= \{(\gamma + \beta) / 2\} - \alpha \\ (\alpha < \beta < \gamma) \end{aligned}$$

γ: フィルム面内の最大屈折率

β: それに直交するフィルム面内方向の屈折率

α: フィルム厚さ方向の屈折率

(2) ΔHm-ΔHcおよび(ΔHm-ΔHc)/ΔHm

パーキンエルマー製DSC-7を用い、フィルムサンプル10mgをJIS-K7122に基づいて、昇温速度10℃/分で昇温したときのサーモグラムから結晶融解

熱量ΔHmと結晶化熱量ΔHcを求め、算出した。

【0039】(3) 耐衝撃性

ハイドロショット高速衝撃試験機HTM-1型(株)島津製作所製)を用いて耐衝撃性を測定した。100mm×100mmに切り出したサンプルの中央に錘を落して衝撃を与え、試料が破壊する時の破壊エネルギーを読みとった。測定温度は23℃、落垂の落下速度は3m/秒である。破断時の最大荷重およびエネルギーが低いほど耐衝撃性に劣り脆い。

【0040】(4) 耐湿熱性

50℃、80%RHの条件下に24時間、成形体を恒温恒湿槽に放置した後、成形体の白化と変形の度合いを目視で判定した。×は使用に耐えないレベルであり、△は×より良いが実用レベルを満たしていない、○は実用レベル以上である。

【0041】(実施例1) L-乳酸とD-乳酸との組成比がおおよそ98:2で、ガラス転移点58℃、融点175℃、重量平均分子量18万のポリ乳酸を90mmφ単軸エクストルーダーを用い、200℃で押し出し、幅300mm、厚み1.875mmのシートを作製した。

【0042】上記未延伸シートを流れ方向に70℃で2.5倍にロール延伸し、次いで、テンター内で幅方向に70℃で2.5倍に延伸した。引き続きテンター内で160℃、25秒間熱処理して、厚み300μmのポリ乳酸系シートを作成した。各製造条件を表1にまとめた。

【0043】(実施例2) 実施例1と同様な方法で、かつ、表1に示した条件でポリ乳酸系シートを作成した。

【0044】(比較例1~5) 実施例1と同様な方法で、かつ、表1に示した条件でポリ乳酸系シートを作成した。

【0045】得られたポリ乳酸の延伸シートのΔP、ΔHmおよびΔHcを上述の方法で測定して、ΔP、(Hm-ΔHc)および{(ΔHm-ΔHc)/ΔHm}を得た。また、上記ポリ乳酸系シートからアルミニウム製のカップ状金型を用いて、圧空成形機より、カップ形状の成形体を製造した。得られた成形体を用いて、耐衝撃性および耐湿熱性の測定を行った。それらの結果を表1に示す。尚、耐衝撃性および耐湿熱性の結果を合わせて総合評価を行った。評価は×は使用に耐えないレベル、○は実用レベル以上とした。

【0046】

【表1】

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| モノマー組成 | | | | | | | |
| L 体 | 98 | 96 | 98 | 98 | 98 | 98 | 93 |
| D 体 | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 7 |
| 縦延伸 | | | | | | | |
| 温度 (°C) | 70 | 70 | 65 | 70 | 70 | 無延伸 | 70 |
| 倍率 (倍) | 2.5 | 2.5 | 1.2 | 2.5 | 4.0 | | 2.5 |
| 横延伸 | | | | | | | |
| 温度 (°C) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 無延伸 | 70 |
| 倍率 (倍) | 2.5 | 3.0 | 1.5 | 2.5 | 4.0 | | 2.5 |
| ΔP ($\times 10^{-3}$) | 10 | 10 | 2 | 10 | 35 | 0.1以下 | 10 |
| 熱処理 | | | | | | | |
| 温度 (°C) | 160 | 120 | 100 | なし | 140 | なし | 160 |
| 時間 (秒) | 25 | 25 | 30 | なし | 25 | なし | 25 |
| $\Delta H_m - \Delta H_c$ (J/g) | 50 | 35 | 40 | 33 | 52 | 11 | 10 |
| $\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m}$ | 0.95 | 0.88 | 0.78 | 0.65 | 0.95 | 0.22 | 0.8 |
| 耐衝撃性 (kgf・mm) | 200 | 175 | 10 | 150 | 成形不可 | 5 | 184 |
| 耐湿熱性 | | | | | | | |
| 白化 | ○ | ○ | × | △ | 成形不可 | × | ○ |
| 変形 | ○ | ○ | △ | × | | △ | × |
| 総合評価 | ○ | ○ | × | × | × | × | × |

表1より明らかなように本発明の条件を満たす、実施例1、2は耐衝撃性および耐湿熱性に優れている。一方、比較例1は延伸が不十分であり面配向度 ΔP が小さく、耐衝撃性および耐湿熱性が改良されていない。比較例2は熱処理を行っていないので結晶化度が不足しており、耐衝撃性は改良されているがいまだ不十分であり、耐衝撃性および耐湿熱性が改良されていない。

【0047】比較例3は過剰な延伸を行っているので、面配向度 ΔP が大きくなり過ぎ、成形が不可能であっ

た。比較例4は面配向度 ΔP および結晶化度が不足しており、耐衝撃性および耐湿熱性が改良されていない。比較例5はD体の含有量が多いので、結晶性が劣っており、耐湿熱性で成形体に変形を生じてしまった。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように本発明のポリ乳酸系成形体は耐衝撃性、耐湿熱性に優れているので、ポリ乳酸からなる成形体が広い分野で使用可能となる。